

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-282180

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I
G 0 3 G 5/06	3 1 2	G 0 3 G 5/06 3 1 2
	3 1 3	3 1 3
5/00	1 0 1	5/00 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 30 頁)

(21)出願番号 特願平10-86641
(22)出願日 平成10年(1998)3月31日

(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 中田 浩一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 金丸 哲郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 菊地 憲裕
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 弁理士 山下 稔平

(54)【発明の名称】 電荷輸送化合物の製造方法及び得られた電荷輸送化合物を含有する電子写真感光体

(57)【要約】

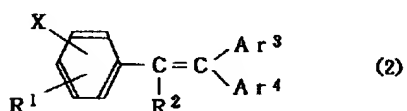
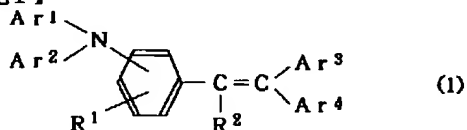
【課題】電荷輸送材料の合成におけるウルマン反応で電子写真特性に悪影響を及ぼす副生成物や分解物等の不純物の精製を抑え、反応時間の短縮、高収率及び高純度であり精製容易な製造方法を提供する。

【解決手段】ハロゲン化合物に対してジアリールアミン化合物を官能基数が1の場合には3倍モル量以上、官能基数が2の場合には4倍モル量以上使用し、反応温度を200℃以上とし、反応原料であるジアリールアミン化合物を反応溶媒として用いることによりなる、ハロゲン化合物とジアリールアミン化合物とのU l l m a n n反応による電荷輸送化合物の合成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)の電荷輸送化合物を合成する反応において、下記一般式(2)のハロゲン化合物と下記一般式(3)のジアリールアミン化合物とのUllmann反応が、一般式(2)のハロゲン化合物に対し3倍モル量以上の対応する一般式(3)のジアリールアミン化合物を使用して行われることを特徴とする新規な製造方法。

【化1】

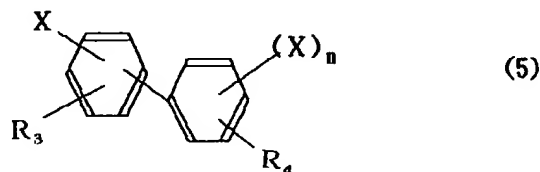
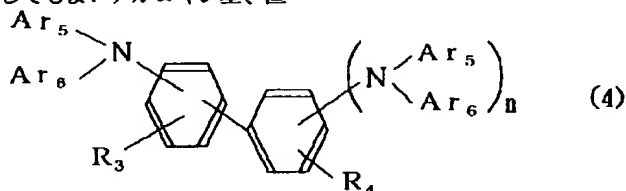


(式中、R¹は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置*

*換基を有してもよいハロメチル基、フッ素原子または水素原子を示し、R²は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または水素原子を示す；Ar¹、及びAr²は置換基を有してもよいアリール基を示す；Ar³及びAr⁴は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または水素原子を示す；Ar¹とAr²及びAr³とAr⁴は互いに同一でもよく、また異なってもよい；また、Ar³とAr⁴は互いに閉環して環をなしていてもよい；Xはハロゲン原子を示す)

【請求項2】 下記一般式(4)の電荷輸送化合物を、下記一般式(5)のハロゲン化合物と下記一般式(6)のジアリールアミン化合物とのUllmann反応により合成する際、上記一般式(4)でn=0の場合、対応する一般式(5)のハロゲン化合物に対し3倍モル量以上の対応する一般式(6)のジアリールアミン化合物を使用し、また上記一般式(4)でn=1の場合、対応する一般式(5)のハロゲン化合物に対し4倍モル量以上の対応する一般式(6)のジアリールアミン化合物を使用することを特徴とする新規な製造方法。

【化2】



(式中、R₃及びR₄は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいハロメチル基、フッ素原子または水素原子を示す；Ar⁵及びAr⁶は置換基を有してもよいアリール基を示す；Xはハロゲン原子を示す；また、nは0または1の何れかである)

【請求項3】 該ジアリールアミン化合物を反応溶媒として使用する請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 該ハロゲン化合物とジアリールアミン化合物とのUllmann反応の反応温度が180℃以上※50

※である請求項1〜3に記載の製造方法。

【請求項5】 該ハロゲン化合物とジアリールアミン化合物とのUllmann反応の反応温度が200℃以上である請求項1〜3に記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1〜5の何れか記載の製造方法により得られた電荷輸送化合物を含有する電荷輸送層を有する電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体の

感光層に用いる電荷輸送化合物の新規な製造方法及び得られた上記電荷輸送化合物を含有する電子写真感光体に關する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真感光体に用いる電荷輸送化合物として数多くの研究開発がなされ、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、トリアリールアミン化合物、ブタジエン化合物等、数多くの化合物が提案されている。その中でも本発明に係わるスチリル構造を有する電荷輸送化合物は、例えば特開昭54-110837号、特開昭55-161247号、特開昭58-198043号、特開昭58-198425号、特開昭63-225660号公報等に、またビフェニル骨格を有する電荷輸送化合物は特開昭57-195254号、特開平1-280763号、特開平2-178668号特開昭53-27033号公報等に数多く提案されている。これら化合物の合成法の一つとして、対応するハロゲン化合物と対応するジアリールアミン化合物のUllmann反応により合成される製造法がある。

【0003】通常これらの製造方法は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性触媒と銅、ハロゲン化銅あるいは酸化銅のような金属触媒存在下で、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、p-シメン、o-ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、ニトロベンゼン等の反応溶媒を使用し、ハロゲン化合物に対してアリールアミン化合物を等モルから高々2倍モル程度使用し150~200℃位の高温で反応される。

【0004】このような反応では、高温での反応時間が長く、原料や反応生成物の分解や副反応がかなり生じてしまい、電子写真特性に悪影響を及ぼす着色性の不純物や分解物が多く生成し、かつ十分に満足する収率が得られていないのが現状である。更に、これらの副生成物や分解物を除去するため、再結晶法やカラムクロマトグラフィ法の精製手法がとられているが、再結晶法では副生成物や着色成分の除去が十分でなかったり、それらの不純物を除去するために、かなりの電荷輸送化合物をも溶解する溶剤での再結晶や数回におよぶ再結晶等を余儀なくされ、収率が低くなったりした。また、カラムクロマト法では高価なクロマト用シリカゲルや活性アルミナゲルを使用し、かつ引火性等で危険な有機溶媒を大量に使用するため、コスト及び安全性等の面で問題がある。

【0005】上記の様に、反応の収率が低くかつ反応で生じた副生成物や分解物等を更に除く精製段階が主要因として、電荷輸送化合物のコストは高くなっているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記問題点を解決するために、Ullmann反応において電子写真特性に悪影響を及ぼす副生成物や分解物等の不純物の生成を極力

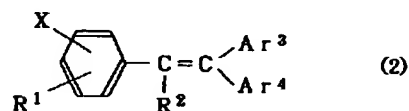
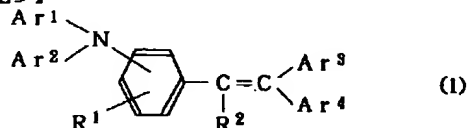
抑え、高収率な製造条件を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、下記一般式(1)で示される電荷輸送化合物を、下記一般式(2)のハロゲン化合物と下記一般式(3)のジアリールアミン化合物とのUllmann反応により合成する反応において、一般式(1)に対応する一般式(2)のハロゲン化合物に対し3倍モル量以上の対応する一般式(3)のジアリールアミン化合物を使用することを特徴とする新規な製造方法が提供される。

【0008】

【化3】



式中、R¹は置換基を有してもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキル基、置換基を有してもよいベンジル、フェネチル等のアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンスリル、ビレニル等のアリール基、置換基を有してもよいメトキシ、エトキシ、プロボキシ等のアルコキシ基、置換基を有してもよいトリフルオロメチル基等のハロメチル基、フッ素原子または水素原子を示し、R²は置換基を有してもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル、フェネチル等のアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンスリル、ビレニル等のアリール基、または水素原子を示す。

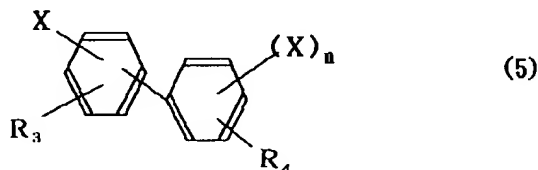
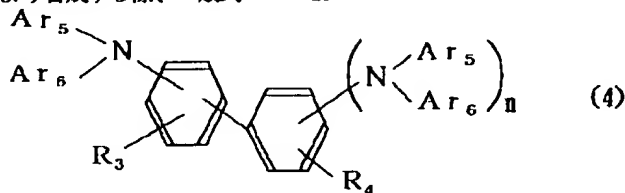
【0009】また式中、Ar¹及びAr²は置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンスリル、ビレニル等のアリール基を示す。Ar³及びAr⁴は置換基を有してもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル、フェネチル等のアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンスリル、ビレニル等のアリール基、または水素原子を示す。Ar¹とAr²及びAr³とAr⁴は互いに同一でもよく、また異なってもよい。また、Ar³とAr⁴は互いに閉環して環をなしていてもよい。Xはヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子を示す。

【0010】更に式中、R¹、R²、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴が有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジ

5

ル、フェネチル等のアラルキル基、フェニル、ナフチル、アンズリル、ビレニル等のアリール基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロメチル基、ニトロ基、シアノ基、水酸基等が挙げられる。

【0011】また本発明に従って、下記一般式(4)で示される電荷輸送化合物を、下記一般式(5)のハロゲン化合物と下記一般式(6)のジアリールアミン化合物とのUllmann反応により合成する際、一般式 * 10



式中、R₃及びR₄は置換基を有してもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル、フェネチル等のアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンズリル、ビレニル等のアリール基、置換基を有してもよいメトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、置換基を有してもよいトリフルオロメチル基等のハロメチル基、フッ素原子、また水素原子を示す。

【0013】また式中、Ar₅及びAr₆は置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンズリル、ビレニル等のアリール基を示す。Xはヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子を示す。またnは0または1の何れかである。

【0014】更に式中、R₃、R₄、Ar₅及びAr₆が有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロメチル基、ニトロ基、シアノ基、水酸基等が挙げられる。

【0015】本発明によれば、このような反応条件で電荷輸送化合物を既存の方法で製造するより安価な方法で製造することができ、電子写真特性を満足する電荷輸送化合物が提供される。

※【0016】

【発明の実施の形態】本発明においては、電荷輸送化合物は通常、銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅等の存在下、反応で生ずるハロゲン化水素を中和するために苛性ソーダ、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のアルカリ塩と共に普通の溶媒中または前記ジアリールアミンを溶媒として150～250℃程度の温度で反応行わせることによって製造される。この場合、反応溶媒としてN、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、p-シメン、キノリン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、ニトロベンゼン等を用いることが出来る。

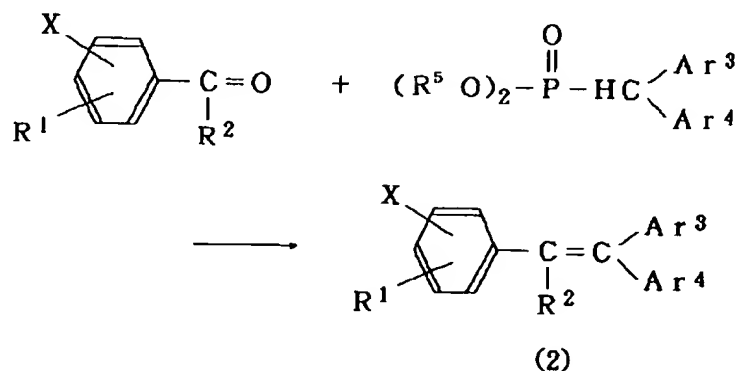
【0017】但し、反応は上記の様な一般的な溶媒を用いるより、反応物であるジアリールアミン自体を反応溶媒として使用したほうが反応温度を広範囲に設定でき、更に一般的な反応溶媒を用いることに起因する副生成物や分解物等の不純物生成量が少なく、また反応時間も短いという利点があり特に好ましい。

【0018】反応温度は180℃以上、好ましくは200～250℃の範囲であり、更には窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で反応を行う方が特に好ましい。

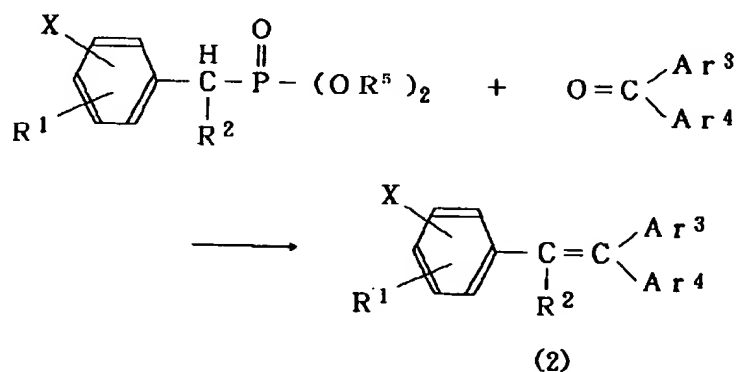
※50

【0019】また、使用したジアリールアミンは反応終了後、減圧下で蒸留することにより回収再利用が可能であり、使用するジアリールアミン化合物は1バッチの収量や回収等を考慮すると、ハロゲン化合物に対して3倍モル量以上、好ましくは4～20倍モル量、また一般式(4)、(5)においてn=1の場合は4倍モル量以上、好ましくは5～20倍モル量が使用される。

【0020】また、一般式(2)、(5)のハロゲン化*
<合成経路1.>



<合成経路2.>



反応経路式中、R¹、R²、Ar³、Ar⁴及びXは前記と同じ意味である。R⁵は炭素数1から4のアルキル基を示す。但し、本発明の一般式(2)のハロゲン化合物の合成はこれらの経路に限定されるものではない。

【0023】本発明の方法で製造すれば、従来の方法に比べ副生成物等の不純物の生成が極めて抑えられ、高収率でかつ精製容易な電荷輸送化合物を提供することが出来る。

※

* 化合物は反応性の点で常圧で反応出来るヨウ素である場合が特に好ましく、臭素、塩素の場合、高圧かつ高温での反応が必要である。

【0021】本発明で用いられる一般式(2)のハロゲン化合物は主に下記のような2つの反応経路で一般に合成される。

【0022】

【化5】

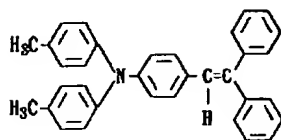
※【0024】以下に前記式(1)で示される電荷輸送化合物の具体例を下記(1-1)～(1-56)に、また前記式(4)で示される電荷輸送化合物の具体例を下記(2-1)～(2-40)に示すがこれらの化合物に限定される訳ではない。

【0025】

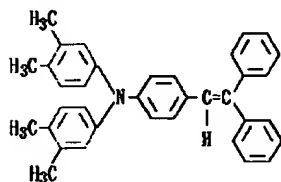
【表1】

9

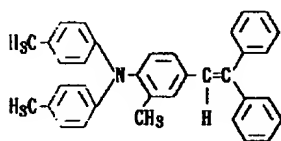
<化合物例1-1>



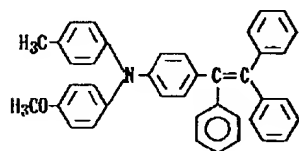
<化合物例1-2>



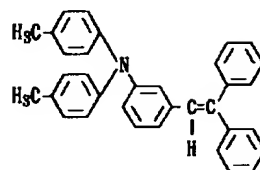
<化合物例1-3>



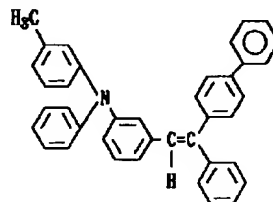
<化合物例1-4>



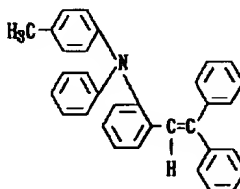
<化合物例1-5>



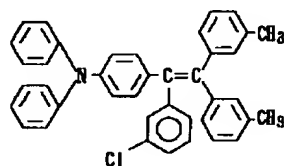
<化合物例1-6>



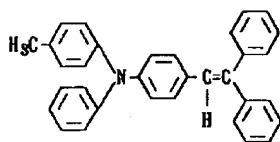
<化合物例1-7>



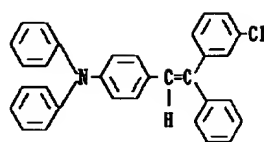
<化合物例1-8>



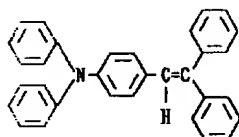
1 1
<化合物例 1-9>



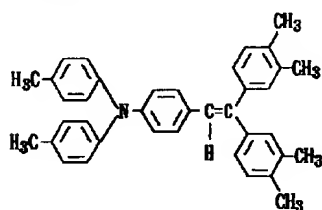
<化合物例 1-13>



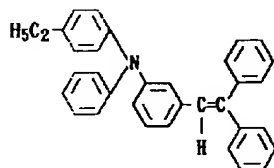
<化合物例 1-10>



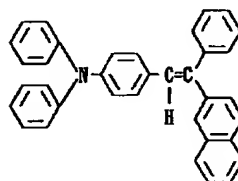
<化合物例 1-14>



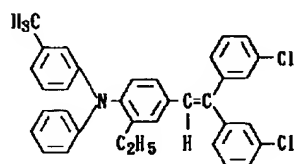
<化合物例 1-11>



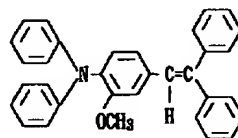
<化合物例 1-15>

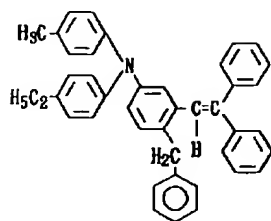


<化合物例 1-12>

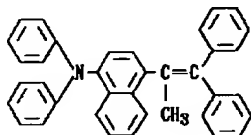


<化合物例 1-16>

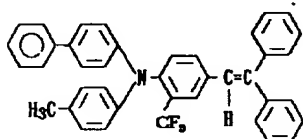


13
<化合物例1-17>

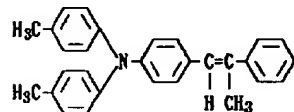
<化合物例1-18>



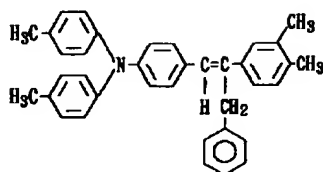
<化合物例1-19>



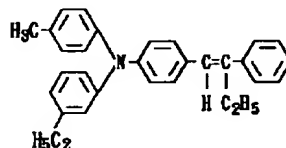
<化合物例1-20>



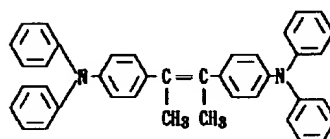
<化合物例1-21>



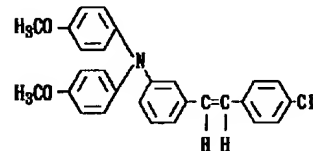
<化合物例1-22>

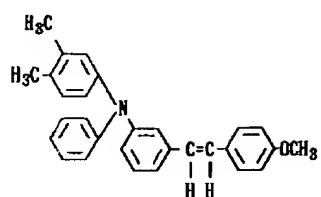


<化合物例1-23>

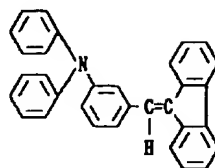


<化合物例1-24>



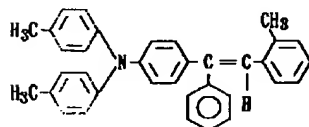
15
<化合物例1-25>

<化合物例1-29>

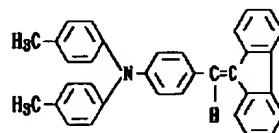


16

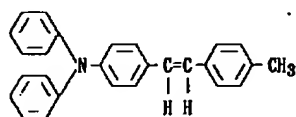
<化合物例1-26>



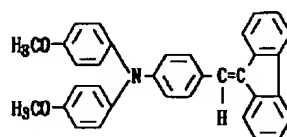
<化合物例1-30>



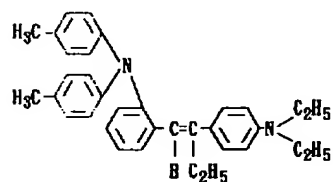
<化合物例1-27>



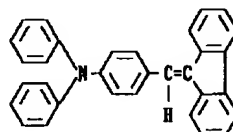
<化合物例1-31>

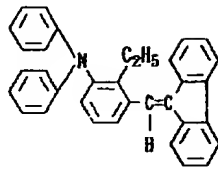


<化合物例1-28>

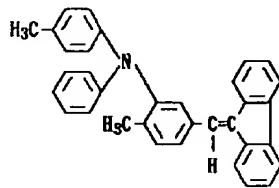


<化合物例1-32>

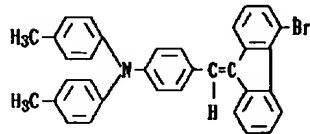


17
<化合物例1-33>

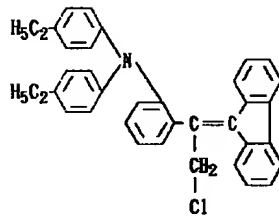
<化合物例1-34>



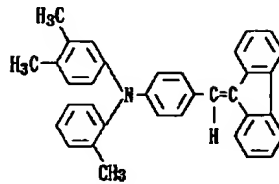
<化合物例1-35>



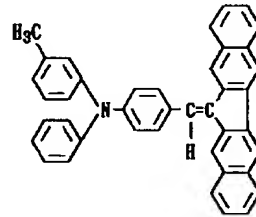
<化合物例1-36>



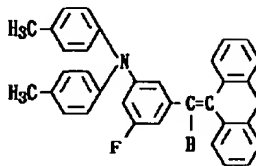
<化合物例1-37>



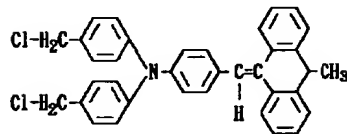
<化合物例1-38>



<化合物例1-39>

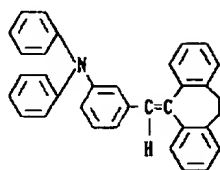


<化合物例1-40>

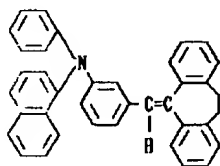


19

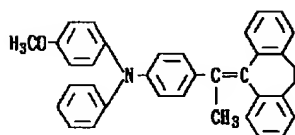
<化合物例1-41>



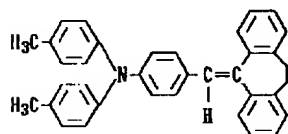
<化合物例1-42>



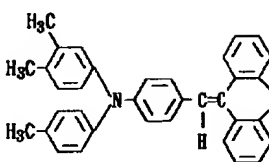
<化合物例1-43>



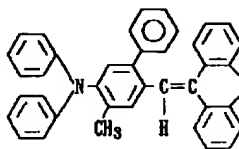
<化合物例1-44>



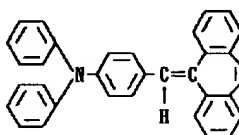
<化合物例1-45>



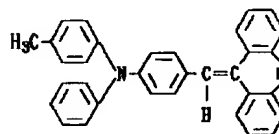
<化合物例1-46>



<化合物例1-47>



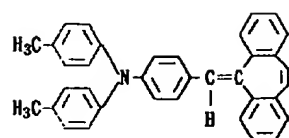
<化合物例1-48>



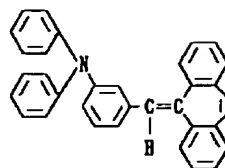
【0031】

* * 【表7】

21
<化合物例1-49>

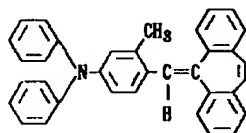


<化合物例1-53>

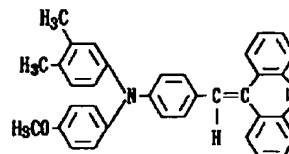


22

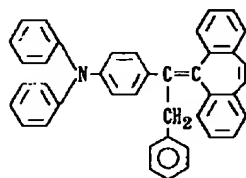
<化合物例1-50>



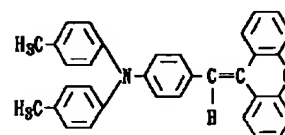
<化合物例1-54>



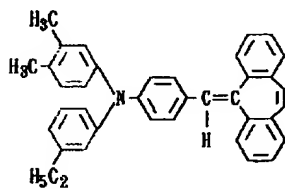
<化合物例1-51>



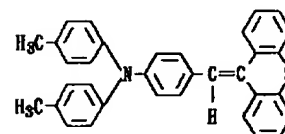
<化合物例1-55>



<化合物例1-52>

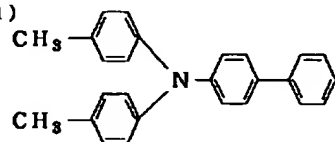


<化合物例1-56>

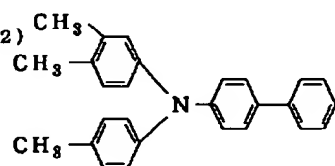


【化合物例】

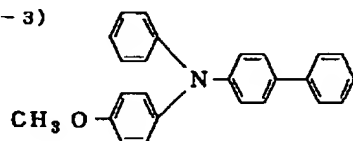
(2-1)



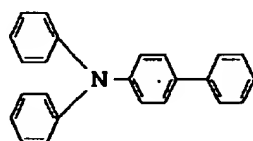
(2-2)



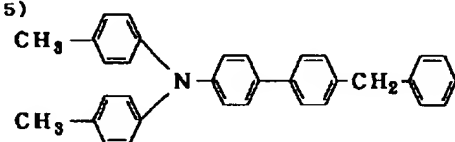
(2-3)



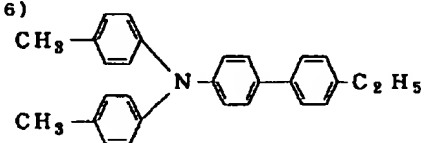
(2-4)



(2-5)

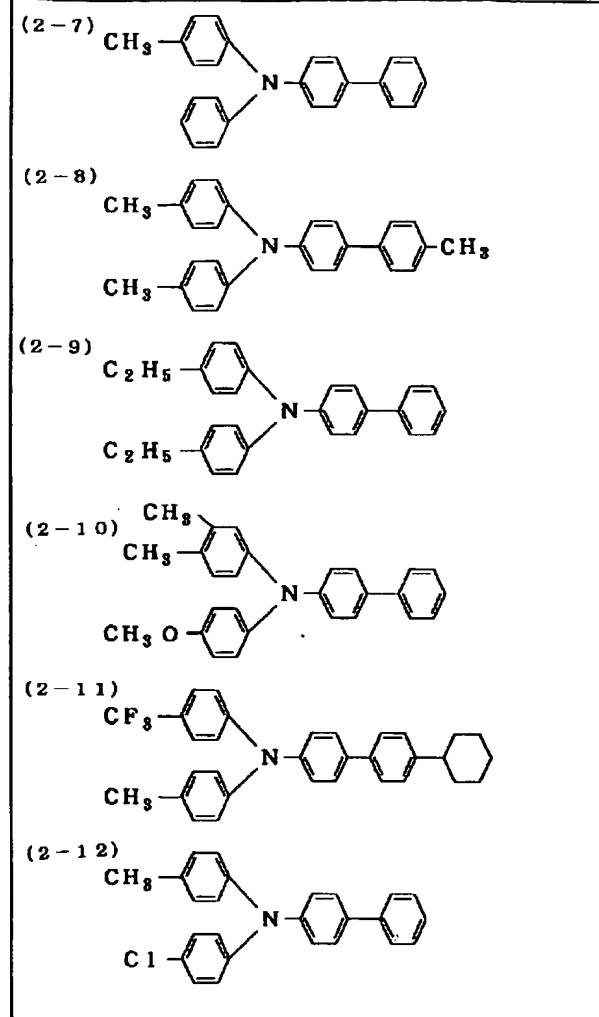


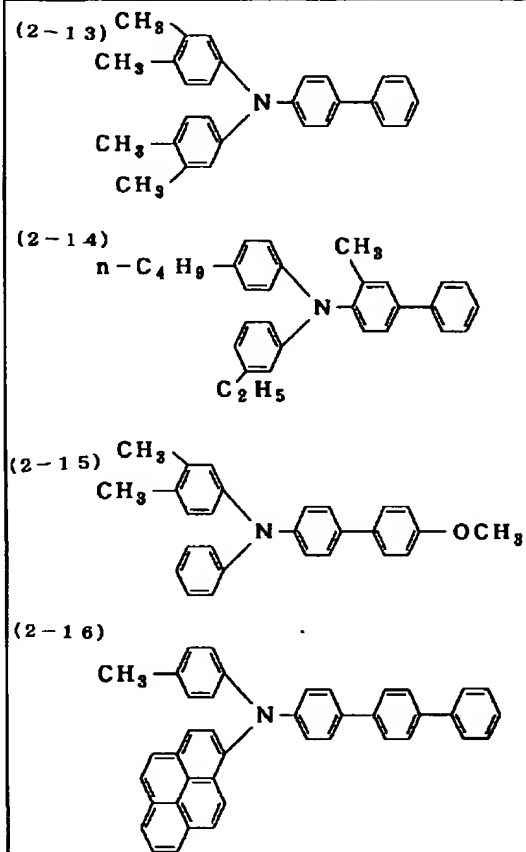
(2-6)



【0033】

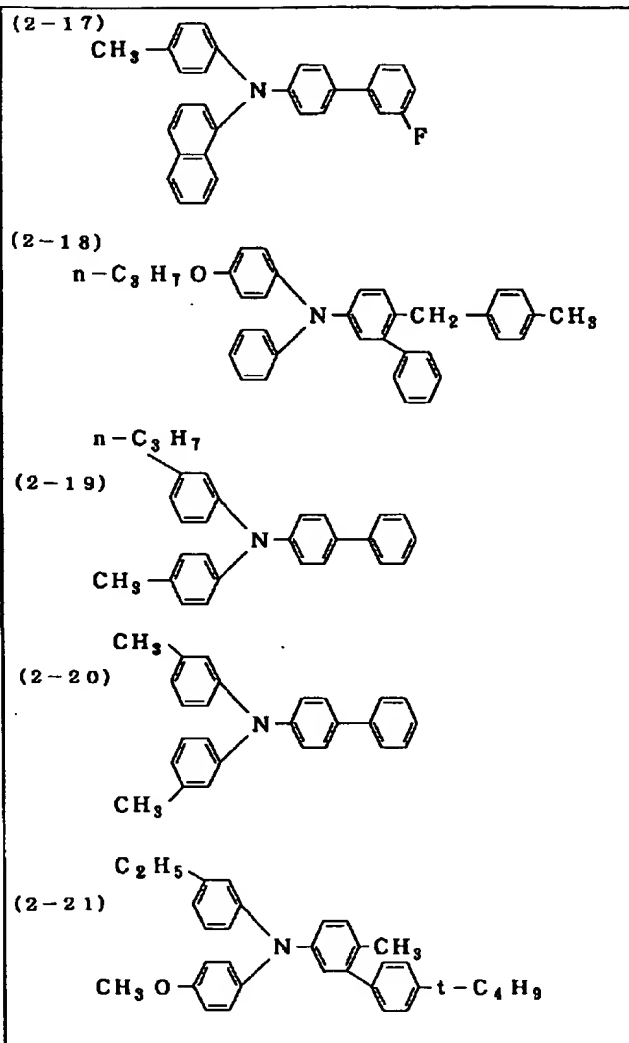
* * 【表9】





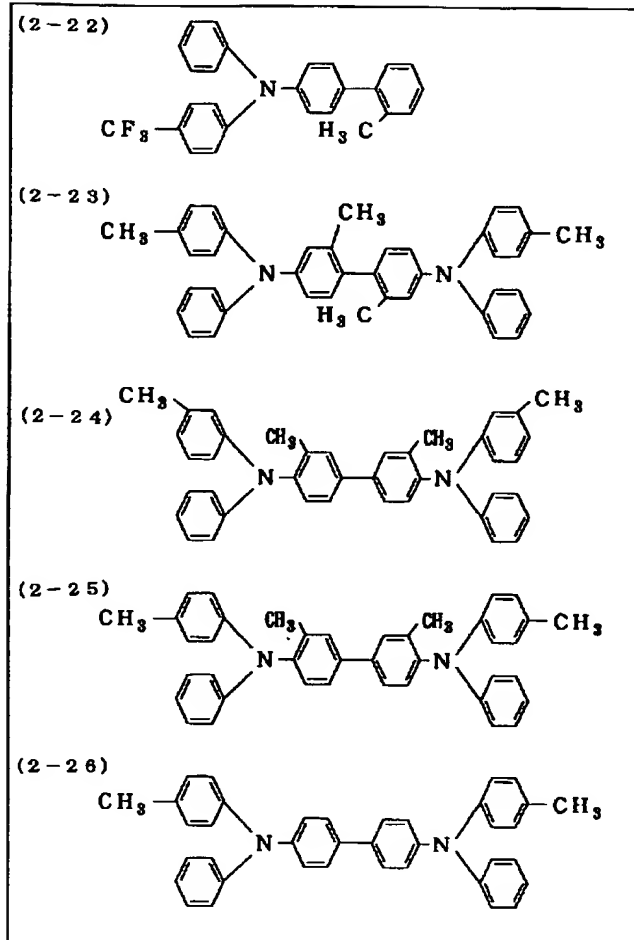
【0035】

* *【表11】



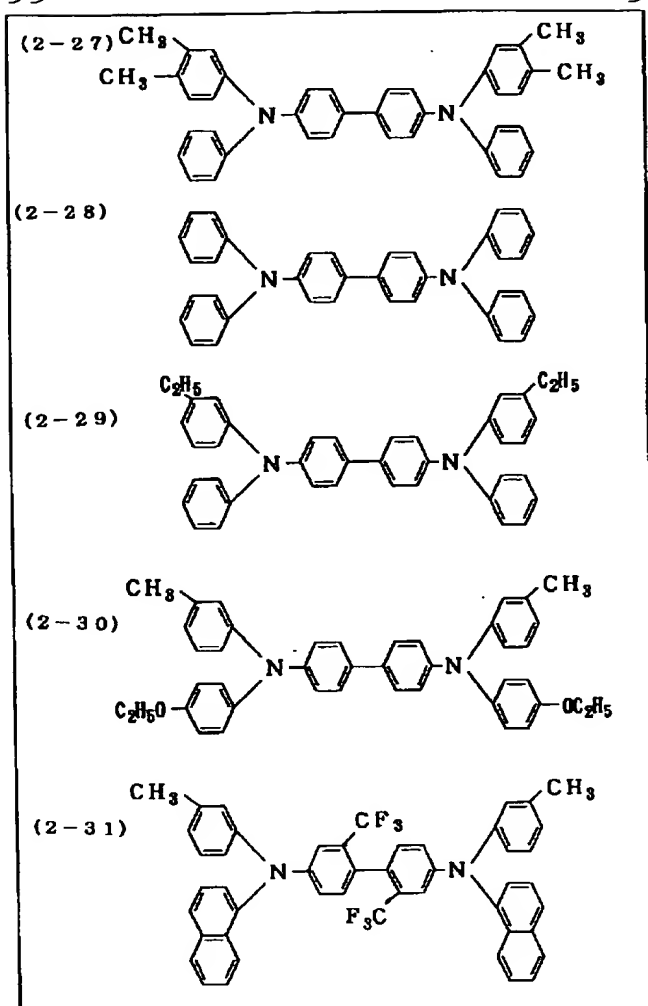
【0036】

* * 【表12】



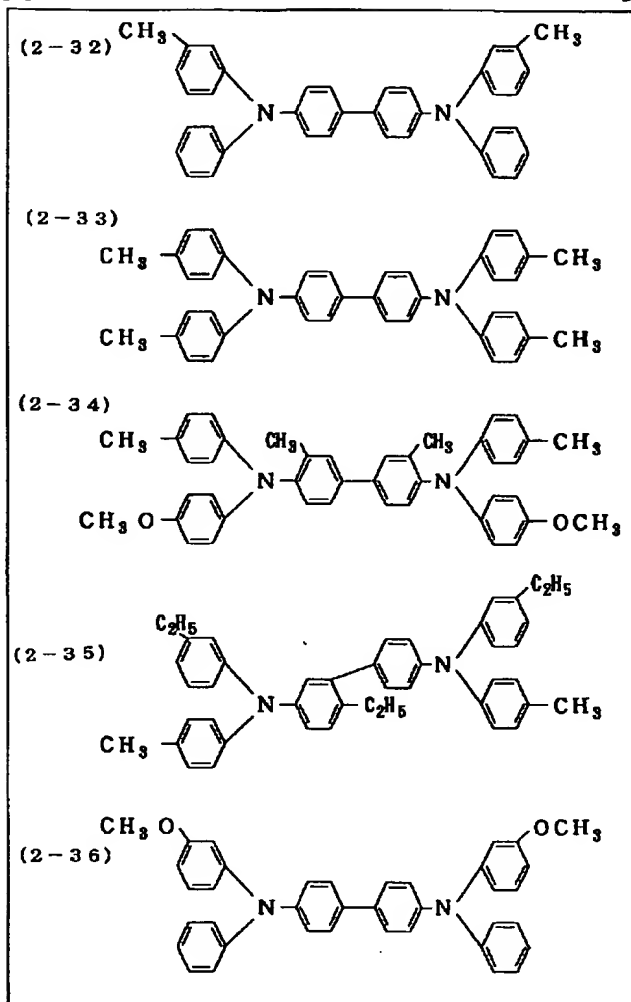
【0037】

* *【表13】



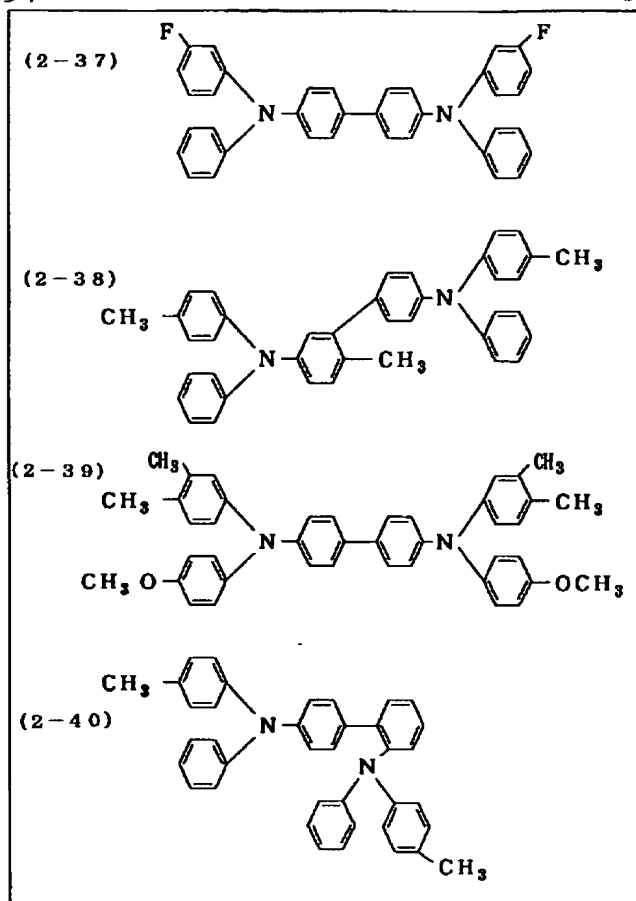
【0038】

* * 【表14】



【0039】

* * 【表15】



【0040】

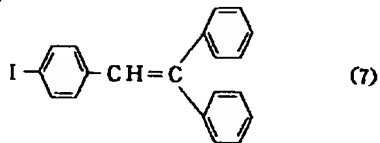
【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明する。

【0041】（実施例1-1）

【例示化合物No. (1-1)の合成】：下記一般式(7)で示される α -フェニルスチルベン³⁰のヨウ素化合物10g (26.2mmol)

【0042】

【化6】



4, 4'-ジメチルジフェニルアミン41.4g (210mmol)、炭酸カリウム9.1g (65.5mmol)及び銅粉8.3g (131mmol)を窒素気流下210℃で加熱撹拌を行った。反応液を30分ごとに少量採取し、高速液体クロマトグラフ (HPLC) で反応の経過を追跡した。そしてHPLCでの転化率〔例示化合物No. (1-1)の面積/例示化合物No. (1-1)の面積+ヨード体の面積〕×100 (%)が98 (%)を超えた時点で反応を終了した。反応時間は2. * 50

* 5時間であった。

【0043】反応液を室温まで冷却後、トルエン30mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の4, 4'-ジメチルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン100mlを加え、そこにアルミナ15gを加え20分撹拌後濾過し、濾液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン60mlを加え結晶を晶析させ目的化合物10.4gを得た (HPLC純度：99.4%、収率88.1%)。結果を表1に示す。

【0044】（実施例1-2）実施例1-1で反応溶媒としてニトロベンゼンを40ml使用した以外は実施例1-1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0045】（実施例1-3）実施例1-1での4, 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を20.7g (105mmol)にした以外は実施例1-1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0046】（実施例1-4）実施例1-1で4, 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を31.0g (157mmol)にし、更に反応温度を185℃にした以外は実施例1-1と同様の手法で反応及び後処理を

行った。その結果を表1に示す。

【0047】(実施例1-5) 実施例1-4で反応溶媒としてo-ジクロロベンゼンを30ml使用した以外は実施例1-4と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0048】(比較例1-1) 実施例1-2で4, 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を10.3g (52.4mmol)にした以外は実施例1-2と同様*

*の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0049】(比較例1-2) 実施例1-5で4, 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を7.6g (39.3mmol)にした以外は実施例1-5と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0050】

【表16】

表1

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1-1	26.2	210	—	210	2.5	88.1	99.8
実施例 1-2	26.2	210	ニトロ ベンゼン 40ml	210	3.0	81.6	99.1
実施例 1-3	26.2	105	—	210	3.0	85.2	99.6
実施例 1-4	26.2	157	—	185	6.0	83.8	99.3
実施例 1-5	26.2	157	ジクロロ ベンゼン 30ml	185	6.5	78.0	99.0
比較例 1-1	26.2	52.4	ニトロ ベンゼン 40ml	210	13.0	63.0	97.6
比較例 1-2	26.2	39.3	ジクロロ ベンゼン 30ml	185	16.5	61.4	97.2

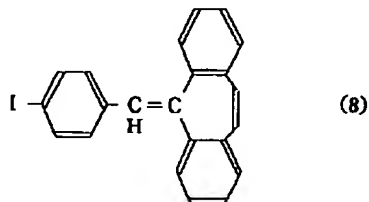
【0051】(比較例1-3) 比較例1-1で得られた化合物5gをアセトン/メタノール(体積比=3/1)溶媒50mlで2回再結晶を行い3.6g得た(HPLC純度: 98.4%)。

【0052】(実施例1-6)

[例示化合物No. (1-48)の合成]: 下記一般式(8)で示される5H-ジベンゾ[a, b]シクロヘパテニリデン誘導体のヨウ素化合物10g (24.6mmol)

【0053】

【化7】



4-メチルジフェニルアミン27g (148mmol)、炭酸カリウム8.5g (61.5mmol)及び銅粉7.8g (123mmol)を窒素気流下210℃で加熱撹拌を行った。反応液を30分ごとに少量採取し、HPLCで反応の経過を追跡した。そしてHPLCでの転化率[例示化合物No. (1-48)の面積/例示化合物No. (1-48)の面積+ヨード体の面積]×100(%)が98(%)を超えた時点で反応を終了※50

※した。反応時間は3.0時間であった。

【0054】反応液を室温まで冷却後、トルエン50mlを加えた後不溶物をろ過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の4-メチルジフェニルアミンを留去、回収し

30 た。残留物にトルエン300mlを加え、そこに活性炭10gを加え30分撹拌後ろ過し、ろ液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン/メタノール(体積比=1/2)70mlを加え結晶を晶析させ、目的化合物10.1gを得た(HPLC純度: 99.7%、収率89.3%)。結果を表2に示す。

【0055】(実施例1-7) 実施例1-6での4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を18g (98.4mmol)にした以外は実施例1-1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

40 【0056】(実施例1-8) 実施例1-7で反応溶媒として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを50ml使用した以外は実施例1-7と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0057】(比較例1-4) 実施例1-8で4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を6.8g (36.9mmol)にした以外は実施例1-8と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0058】(比較例1-5) 比較例1-4で反応溶媒をニトロベンゼンにした以外は実施例1-8と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0059】

* * 【表17】

表 2

	ジヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1-6	24.6	148	—	210	3.0	89.3	99.7
実施例 1-7	24.6	98.4	—	210	3.5	87.8	99.5
実施例 1-8	24.6	98.4	トリクロロ ベンゼン 50ml	210	4.0	82.2	99.0
比較例 1-4	24.6	36.9	トリクロロ ベンゼン 50ml	210	11	62.0	98.0
比較例 1-5	24.6	36.9	ニトロ ベンゼン 50ml	210	12	60.1	96.5

【0060】(比較例1-6) 比較例1-4で得られた化合物5gをMEK/メタノール(体積比=1/2)50mlで再結晶を行い4.2g得た(HPLC純度:98.6%)。

【0061】(実施例1-9)

[例示化合物No. (1-27)の合成]: 4-メチル-4'-ヨードスチルベン15g(46.8mmol)、ジフェニルアミン39.6g(234mmol)、炭酸カリウム12.9g(93.6mmol)及び銅粉14.9g(234mmol)をo-ジクロロベンゼン30mlに加え、窒素気流下190℃で加熱撹拌を行った。反応液を30分ごとに少量採取し、HPLCで反応の経過を実施例1-1と同様な手法で追跡し、転化率が98(%)を超えた時点で反応を終了した。反応時間は4.5時間であった。

【0062】反応液を室温まで冷却後、トルエン20mlを加えた後不溶物を濾過除去し、加熱及び減圧下でトルエン、o-ジクロロベンゼン及び過剰のジフェニルア

※ミンを留去、回収した。残留物にトルエン80mlを加え、シリカゲル10gを充填したカラム(20mmφ)を通した。更に24mlのトルエンでシリカゲルを洗い流し、先のカラム通過液と合わせ、減圧下でトルエンを除去した。残留物にアセトン/メタノール(体積比=1/1)70mlを加え目的化合物14.2gを得た(HPLC純度:99.1%、収率84.1%)。結果を表3に示す。

【0063】(実施例1-10) 実施例1-9でo-ジクロロベンゼンを用いなかった以外は実施例1-9と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表3に示す。

【0064】(比較例1-7) 実施例1-9でのジフェニルアミンの仕込み量を11.9g(70.2mmol)にした以外は実施例1-9と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表3に示す。

【0065】

【表18】

表 3

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1-9	46.8	234	ジクロロ ベンゼン 30ml	190	5.6	81.8	99.1
実施例 1-10	46.8	234	—	190	3.5	87.3	99.7
比較例 1-7	46.8	70.2	ジクロロ ベンゼン 30ml	190	14	54.9	95.5

【0066】(実施例1-11)

[例示化合物No. (1-49)の合成]: 上記一般式(8)で示される5H-ジベンゾ[a, b]シクロヘプテニリデン誘導体のヨウ素化合物15g(36.9mmol)、4,4'-ジメチルジフェニルアミン26.2g(133mmol)、炭酸カリウム15.3g(111mmol)及び銅粉10.5g(166mmol)を窒素気流下195℃で加熱撹拌を行った。反応液を30分ごとに少量採取し、HPLCで反応の経過を実施例1-6と同様な手法で反応を追跡し、HPLCでの転化率が★50

★98(%)を超えた時点で反応を終了した。反応時間は5.0時間であった。

【0067】反応液を室温まで冷却後、トルエン30mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の4,4'-ジメチルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン85mlを加え、更に活性炭3.5gを加え、60分撹拌後濾過し濾液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン/エタノール(体積比=1/1)110mlを加え結晶を晶析させ目的物を14.4g得た(HPLC純度:99.2%、収率:

82.1%)。結果を表4に示す。

【0068】(実施例1-12) 実施例1-11で反応温度を210℃にした以外は実施例1-11と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0069】(実施例1-13) 実施例1-11で反応溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン30mlを使用した以外は実施例1-11と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0070】(比較例1-8) 実施例1-13での4, 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を14.6*10

表4

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応 温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1-11	36.9	133	—	195	5.0	82.1	99.2
実施例 1-12	36.9	133	—	210	2.5	85.5	99.4
実施例 1-13	36.9	133	N-メチル-2- ピロリドン 30ml	195	6.0	77.8	98.8
比較例 1-8	36.9	73.8	N-メチル-2- ピロリドン 30ml	195	16.0	56.1	97.2
比較例 1-9	36.9	73.8	トリクロロ ベンゼン 30ml	195	15.0	52.0	96.5

【0073】(比較例1-10) 比較例1-8で得られた化合物5gをMEK/メタノール(体積比=1/1)60mlで再結晶を行い4.2gを得た(HPLC純度:98.1%)。

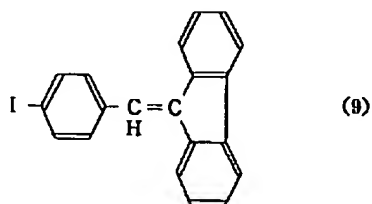
【0074】(実施例1-14)

【例示化合物No. (1-31)の合成】: 下記一般式(9)で示されるフルオレニリデン誘導体のヨウ素化合物

10g(26.3mmol)、

【0075】

【化8】



4, 4'-ジメトキシジフェニルアミン18.1g(78.9mmol)、炭酸カリウム7.3g(52.6mmol)及び銅粉7.5g(118mmol)を窒素気流下220℃で加熱攪拌を行った。実施例1-1と同様の手法で反応を追跡し、HPLCでの転化率が98

※

表5

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1-14	26.3	78.9	—	220	2.5	85.1	98.9
比較例 1-11	26.3	31.6	ニトロ ベンゼン 30ml	200	10	51.2	97.2

*g(73.8mmol)にした以外は実施例1-13と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0071】(比較例1-9) 比較例1-8で反応溶媒を1, 2, 4-トリクロロベンゼン30mlにした以外は比較例1-8と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0072】

【表19】

※(%)を超えた時点で反応を終了した。反応時間は2.5時間であった。

【0076】反応液を室温まで冷却後、トルエン40mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の4, 4'-ジメトキシジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン120mlを加え、そこに活性炭5gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンに活性白土20gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン/メタノール(体積比=1/2)100mlを加え結晶を晶析させ目的化合物10.8gを得た(HPLC純度:98.9%、収率:85.1%)。結果を表5に示す。

【0077】(比較例1-11) 実施例1-14の4, 4'-ジメトキシジフェニルアミンの仕込み量を7.2g(31.6mmol)にし、反応溶媒としてニトロベンゼン30mlを使用しかつ反応温度を200℃にした以外は実施例1-14と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表5に示す。

【0078】

【表20】

【0079】(実施例2-1)

【例示化合物No. (2-6)の合成】: 4-ヨード
4'-エチルビフェニル20g (64.9mmol)、
4, 4'-ジメチルジフェニルアミン64.0g (32
4mmol)、炭酸カリウム17.9g (130mmol)
及び銅粉16.5g (260mmol)を窒素気流
下210℃で加熱攪拌を行った。反応液を30分ごとに
採取し、HPLCで反応の経過を追跡した。そしてHP
LCでの転化率[例示化合物No. (2-6)面積/例
示化合物No. (2-6)面積+ヨード体面積]が98
(%)を超えた時点で反応を終了した。反応時間は2時
間であった。

【0080】反応液を室温まで冷却後、トルエン120
mlを加えた後不溶物をろ過除去し、減圧下でトルエン
及び過剰の4, 4'-ジメチルジフェニルアミンを留
去、回収した。残留物にトルエン200mlを加え、そ
こにアルミナ10gを加え30分攪拌後ろ過し、ろ液の
トルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン70ml
及びメタノール20mlを加え結晶を晶析させ目的化合
物21.4gを得た(HPLC純度: 99.8%、融点
81.0℃、収率87.3%)。結果を表6に示す。

【0081】(実施例2-2)実施例2-1で反応溶媒
としてトリクロロベンゼンを60ml使用した以外は実
施例2-1と同様の手法で反応及び後処理を行った。そ
の結果を表6に示す。

【0082】(実施例2-3)実施例2-1での4, *

表6

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応 温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 2-1	64.9	324	—	210	2.0	87.3	99.8
実施例 2-2	64.9	324	トリクロロベン ゼン60ml	210	3.5	84.5	99.2
実施例 2-3	64.9	517	—	210	1.5	92.5	99.8
実施例 2-4	64.9	195	—	185	5.0	82.0	99.6
実施例 2-5	64.9	195	ジクロロベンゼ ン70ml	185	6.5	81.0	99.0
比較例 2-1	64.9	130	トリクロロベン ゼン 60ml	210	10	68.4	97.3
比較例 2-2	64.9	97.3	ジクロロベンゼ ン70ml	185	13	67.5	97.6

【0088】(比較例2-3)比較例2-1で得られた
化合物10gをメチルエチルケトン30mlで2回再結
晶を行い7.1gを得た(HPLC純度: 98.8
%)。

【0089】(実施例2-6)

【例示化合物No. (2-32)の合成】: 4, 4'-
ジヨードビフェニル20g (49.3mmol)、3-
メチルジフェニルアミン90.3g (493mmol)
、炭酸カリウム20.4g (148mmol)及び
銅粉15.7g (247mmol)をアルゴン気流下2
10℃で加熱攪拌を行った。反応液を30分ごとに採取※50

* 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を102g
(517mmol)にした以外は実施例2-1と同様の
手法で反応及び後処理を行った。その結果を表6に示
す。

【0083】(実施例2-4)実施例2-1で4, 4'-
ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を38.4g
(195mmol)にし、更に反応温度を185℃にし
た以外は実施例2-1と同様の手法で反応及び後処理を
行った。その結果を表6に示す。

10 【0084】(実施例2-5)実施例2-4で反応溶媒
としてジクロロベンゼンを70ml使用した以外は実施
例2-4と同様の手法で反応及び後処理を行った。その
結果を表6に示す。

【0085】(比較例2-1)実施例2-2で4, 4'-
ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を25.6g
(130mmol)にした以外は実施例2-2と同様の
手法で反応及び後処理を行った。その結果を表6に示
す。

20 【0086】(比較例2-2)実施例2-5で4, 4'-
ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を19.2g
(97.3mmol)にした以外は実施例2-5と同様の
手法で反応及び後処理を行った。その結果を表6に示
す。

【0087】

【表21】

40※し、HPLCで反応の経過を追跡した。そしてHPLC
での転化率[例示化合物No. (2-32)面積/例示
化合物No. (2-32)面積+ジヨード体面積+4-
ヨード-4'- (m-メチルジフェニルアミノ) ビフェ
ニル面積]が98(%)を超えた時点で反応を終了し
た。反応時間は2.5時間であった。

【0090】反応液を室温まで冷却後、トルエン120
mlを加えた後不溶物をろ過除去し、減圧下でトルエン
及び過剰の3-メチルジフェニルアミンを留去、回収し
た。残留物にトルエン250mlを加え、そこに活性炭
3gを加え30分攪拌後ろ過し、ろ液のトルエンを減圧

下で除去後、残留物にアセトン200mlを加え結晶を晶析させ、目的化合物22.7g得た(HPLC純度:99.6%、融点:168℃、収率92.8%)。結果を表7に示す。

【0091】(実施例2-7) 実施例2-6での3-メチルジフェニルアミンの仕込み量を40.6g(222mmol)にした以外は実施例2-1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表7に示す。

【0092】(実施例2-8) 実施例2-7で反応溶媒としてトリクロロベンゼンを100ml使用した以外は 10 実施例2-7と同様の手法で反応及び後処理を行った。*

表7

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 2-6	49.3	49.3	—	210	2.5	92.6	99.6
実施例 2-7	49.3	222	—	210	4.0	86.1	99.4
実施例 2-8	49.3	222	トリクロロ ベンゼン 100ml	210	5.0	81.0	98.7
比較例 2-4	49.3	147	トリクロロ ベンゼン 100ml	210	13	72.5	97.4
比較例 2-5	49.3	147	ニトロ ベンゼン 100ml	210	16	57.1	97.1

【0096】(比較例2-6) 比較例2-4で得られた化合物10gを酢酸エチル60mlで再結晶を行い6.9g得た(HPLC純度:98.3%)。

【0097】(実施例2-9)

〔例示化合物No. (2-13)の合成〕: 4-ヨード
ビフェニル10g(35.7mmol)、3, 4, 3', 4'-テトラメチルジフェニルアミン40.2g
(178mmol)、炭酸カリウム7.4g(53.5
mmol)及び銅粉6.8g(107mmol)をp-
シメン30mlに加え、窒素気流下185℃で加熱攪拌
を行った。反応液を30分ごとに採取し、HPLCで反
応の経過を実施例2-1と同様な手法で追跡し、転化率
が98%を超えた時点で反応を終了した。反応時間は
4.0時間であった。

【0098】反応液を室温まで冷却後、トルエン20m
lを加えた後不溶物をろ過除去し、減圧下でトルエン、 40
p-シメン及び過剰の3, 4, 3', 4'-テトラメチ
ルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン※

*その結果を表7に示す。

【0093】(比較例2-4) 実施例2-8で4-メチ
ルジフェニルアミンの仕込み量を27.0g(147m
mol)にした以外は実施例2-8と同様の手法で反応
及び後処理を行った。その結果を表7に示す。

【0094】(比較例2-5) 比較例2-4で反応溶媒
をニトロベンゼンにした以外は実施例2-6と同様の手
法で反応及び後処理を行った。その結果を表7に示す。

【0095】

【表22】

※100mlを加え、シリカゲル15gを充填したカラ
ム(20mmΦ)を通した。更に20mlのトルエンで
シリカゲルを洗い流し、先のカラム通過液と合わせ、減
圧下でトルエンを除去した。残留物にメチルエチルケト
ン50mlを加え目的化合物11.4gを得た(HPL
C純度:99.4%、融点:114℃、収率84.6
%)。結果を表8に示す。

【0099】(実施例2-10) 実施例2-9でp-シ
メンを用いなかった以外は実施例2-9と同様の手法で
反応及び後処理を行った。その結果を表8に示す。

【0100】(比較例2-7) 実施例2-9での3,
4, 3', 4'-テトラメチルジフェニルアミンの仕込
み量を9.7g(43.0mmol)にした以外は実施
例2-9と同様の手法で反応及び後処理を行った。その
結果を表8に示す。

【0101】

【表23】

表8

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 2-9	35.7	178	p-シメン 30ml	185	4.0	84.6	99.2
実施例 2-10	35.7	178	—	185	2.5	90.1	99.7
比較例 2-7	35.7	43.0	p-シメン 30ml	185	14	54.2	96.1

【0102】(実施例2-11)

【例示化合物No. (2-36)の合成】: 4, 4-ジ
ヨードビフェニル10g (24.6mmol)、3,
3'-ジメトキシジフェニルアミン39.5 (172mmol)、炭酸カリウム10.2g (73.8mmol) 及び銅粉9.4g (148mmol) を窒素気流下
200℃で加熱撹拌を行った。反応液を30分ごとに採
取り、HPLCで反応の経過を実施例2-6と同様な手
法で反応を追跡し、HPLCでの転化率が98%を超え
た時点で反応を終了した。反応時間は3時間であった。 10

【0103】反応液を室温まで冷却後、トルエン30ml
を加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及
び過剰の3, 3'-ジメトキシジフェニルアミンを留
去、回収した。残留物にトルエン100mlを加え、そ
こに活性炭3gを加え30分撹拌後濾過し、濾液のトル
エンを減圧下で除去後、残留物にアセトン50mlを加
え結晶を晶析させ目的物を10.9g得た (HPLC純
度: 99.0%、融点: 131℃、収率: 80.7
%)。結果を表9に示す。

【0104】(実施例2-12) 実施例2-11での 20
3, 3'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を2 *

表9

	ジヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応 温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 2-11	24.6	172	—	200	3.0	80.7	99.6
実施例 2-12	24.6	98.6	—	200	4.0	78.1	99.2
実施例 2-13	24.6	98.6	—	180	7.5	72.5	98.6
比較例 2-8	24.6	49.3	—	200	14.5	51.1	96.5
比較例 2-9	24.6	49.3	ニトロベンゼン 30ml	180	18.0	49.5	96.2
比較例 2-10	24.6	49.3	—	180	14.0	52.6	96.7

【0110】(比較例2-11) 比較例2-8で得られ
た化合物5gをイソプロピルエーテル30mlで再結晶
を行い3.3g得た (HPLC純度: 98.0%)。

【0111】(実施例2-14)

【例示化合物No. (2-8)の合成】: 4-ヨード-
4'-メチルビフェニル10g (34.0mmol)、
4, 4'-ジメチルジフェニルアミン67.0g (34
0mmol)、炭酸カリウム9.4g (68mmol) 及び銅粉10.8g (170mmol) を窒素気流下2
20℃で加熱撹拌を行った。実施例2-1と同様な手法
で反応を追跡し、HPLCでの転化率が98%を超え
た時点で反応を終了した。反応時間は2時間であった。

【0112】反応液を室温まで冷却後、トルエン80ml
を加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及
び過剰の4, 4'-ジメトキシジフェニルアミンを留
去、回収した。残留物にトルエン100mlを加え、そ
こに活性炭1gを加え30分撹拌後濾過し、濾液のトル※

* 2.6g (98.6mmol) にした以外は実施例2-
11と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果
を表9に示す。

【0105】(実施例2-13) 実施例2-12で反応
温度を180℃にした以外は実施例2-12と同様の手
法で反応及び後処理を行った。その結果を表9に示す。

【0106】(比較例2-8) 実施例2-12での3,
3'-ジメトキシジフェニルアミンの仕込み量を11.
3g (49.3mmol) にした以外は実施例2-12
と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表
9に示す。

【0107】(比較例2-9) 比較例2-8で反応溶媒
としてニトロベンゼン30mlを使用し、更に反応温度
を180℃にした以外は比較例2-8と同様の手法で反
応及び後処理を行った。その結果を表9に示す。

【0108】(比較例2-10) 比較例2-9で反応溶
媒を無溶媒とした以外は比較例2-9と同様の手法で反
応及び後処理を行った。その結果を表9に示す。

【0109】

【表24】

※エンに活性白土20gを加え30分撹拌後濾過し、濾液
のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン70ml
を加え結晶を晶析させ目的物を11.2g得た (HP
LC純度: 99.6%、融点116℃、収率90.6
%)。結果を表10に示す。

【0113】(実施例2-15) 実施例2-14の反応
温度を190℃にした以外は実施例2-14と同様の手
法で反応及び後処理を行った。その結果を表10に示
す。

【0114】(比較例2-12) 実施例2-14の4,
4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を14.
8g (75.0mmol) にし、反応溶媒としてジクロ
ロベンゼン30mlを使用しかつ反応温度を190℃に
した以外は実施例2-14と同様の手法で反応及び後処
理を行った。その結果を表10に示す。

【0115】

【表25】

表10

	ヨード モル量 (mmol)	アミン モル量 (mmol)	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 2-14	34.0	34.0	—	220	2	90.6	99.6
実施例 2-15	34.0	34.0	—	190	5	88.1	99.1
比較例 2-12	34.0	75.0	ジクロロ ベンゼン 30ml	190	16	59.6	97.6

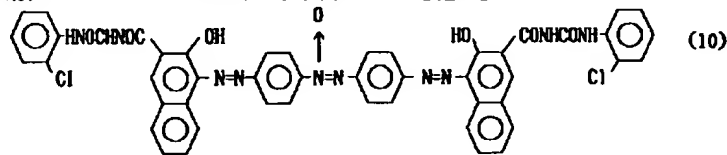
【0116】(実施例1-15)アルミ基盤上に、N-メトキシメチル化ナイロン樹脂(重量平均分子量:20,000)4gとアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂(重量平均分子量:25,000)8gをメタノール90gにて溶解させた液をマイヤーバーで塗布し、乾燥*

*後の膜厚が0.75 μ mの下引き層を設けた。

【0117】次に、下記一般式(10)で示されるビスアゾ顔料12g

【0118】

【化9】



とブチラル樹脂(ブチラル化度60mol%)6gをシクロヘキサノン280mlにて溶解した液をサンドミルで32時間分散し、塗工液を調整した。この塗工液をアルミシート上に乾燥後の膜厚が0.12 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を作製した。

【0119】次に、電荷輸送物質として前記実施例(1-1)で得られた化合物8gとポリカーボネートZ型樹脂(重量平均分子量:20,000)12.0gをモノクロロベンゼン80gに溶解させ、この液を上記電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が22 μ mの電荷輸送層を設け、3層の電子写真感光体を作製した。

【0120】このようにして作製した電子写真感光体を川口電気(株)製、静電複写紙試験装置Model-S P-428を用いてスタチック方式で-5kVのコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後表面電位(V_0)、次いでタングステンランプの光を感光体表面における照度が20Luxで露光し帯電特性を調べた。帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減衰させた時の(V_1)を1/5にさせるのに必要な露光量($E_{1/5}$)並びに30Lux \cdot secの露光量で照射した後の表面電位(V_r)を各々測定した。

【0121】更に、繰り返し使用した時の明部電位と暗部

20※部電位の変動を測定するために、本実施例で作製した感光体を、キヤノン(株)製PPC複写機NP-3825の感光ドラム用シリンダーに貼付けて同機で3,000枚複写を行い、初期と3,000枚複写後の明部電位(V_L)の変動分 ΔV_L 、及び暗部電位(V_D)の変動分 ΔV_D を測定した。尚、初期の V_D と V_L はそれぞれ-700V、-200Vとなるように設定した。その結果を表11に示す。

【0122】(実施例1-16~1-23)実施例1-15で用いた電荷輸送化合物を、実施例(1-2)、(1-4)、(1-5)、(1-7)、(1-8)、(1-9)、(1-10)、及び(1-12)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例1-15と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表11に示す。

【0123】(比較例1-12~1-18)実施例1-15で用いた電荷輸送化合物を比較例(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-6)、(1-7)、及び(1-10)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例1-15と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表11に示す。

【0124】

【表26】

表11

	電荷輸送化合物	初期特性				3,000枚後の電位変動	
		$V_0(-V)$	$V_1(-V)$	$V_r(-V)$	$E_{1/2}$ (lux sec)	$\Delta V_D(V)$	$\Delta V_L(V)$
実施例 1-15	実施例 1-1	705	702	0	1.4	-15	+10
実施例 1-16	実施例 1-2	702	700	2	1.5	-20	+10
実施例 1-17	実施例 1-4	700	698	8	1.7	-30	+35
実施例 1-18	実施例 1-5	702	698	7	1.8	-35	+30
実施例 1-19	実施例 1-7	705	700	0	1.0	-5	+5
実施例 1-20	実施例 1-8	703	699	5	1.1	-10	+15
実施例 1-21	実施例 1-9	700	698	6	1.9	-60	+25
実施例 1-22	実施例 1-10	705	699	5	1.9	-45	+20
実施例 1-23	実施例 1-12	705	700	0	0.9	-5	+15
比較例 1-12	比較例 1-1	700	690	30	2.3	-65	+70
比較例 1-13	比較例 1-2	695	685	35	2.2	-65	+85
比較例 1-14	比較例 1-3	699	686	22	2.3	-50	+55
比較例 1-15	比較例 1-4	698	693	20	2.5	-20	+35
比較例 1-16	比較例 1-6	690	682	23	1.8	-35	+110
比較例 1-17	比較例 1-7	695	685	44	2.7	-45	+100
比較例 1-18	比較例 1-10	692	680	36	2.5	-35	+40

【0125】(実施例2-16)アルミ基盤上に、N-メトキシメチル化ナイロン樹脂(重量平均分子量:35,000)5gとアルコール可溶性重合ナイロン樹脂(重量平均分子量:30,000)10gをメタノール90gに溶解させた液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が0.7 μ mの下引き層を設けた。

【0126】次に、上記一般式(10)で示されるビスアゾ顔料15gとブチラル樹脂(ブチラル化度60mol%)9.0gをシクロヘキサノン280mlにて溶解した液をサンドミルで48時間分散し、塗工液を調整した。この塗工液をアルミシート上に乾燥後の膜厚が0.15 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を作製した。

【0127】次に、電荷輸送物質として前記実施例(2-1)で得られた化合物8gとポリカーボネートA型樹脂(重量平均分子量:25,000)10.0gをモノクロロベンゼン80gに溶解させ、この液を上記電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が19 μ mの電荷輸送層を設け、3層の電子写真感光体を作製*

*した。

30 【0128】このようにして作製した電子写真感光体を、前記実施例1-15と同様な評価を行った。その結果を表12に示す。

【0129】(実施例2-17~2-24)実施例2-16で用いた電荷輸送化合物を、実施例(2-2)、(2-3)、(2-5)、(2-6)、(2-8)、(2-9)、(2-10)及び(2-14)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例2-16と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表12に示す。

40 【0130】(比較例2-13~2-19)実施例2-16で用いた電荷輸送化合物を比較例(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-6)、(2-7)及び(2-12)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例2-16と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表12に示す。

【0131】

【表27】

表12

	電荷輸送化合物	初期特性				3,000枚後の電位変動	
		$V_0(-V)$	$V_1(-V)$	$V_r(-V)$	$E_{1/3}$ (lux sec)	$\Delta V_D(V)$	$\Delta V_L(V)$
実施例 2-16	実施例 2-1	700	696	0	1.0	-5	+5
実施例 2-17	実施例 2-2	698	694	3	1.2	-10	+10
実施例 2-18	実施例 2-3	705	700	0	0.9	-5	0
実施例 2-19	実施例 2-5	704	693	5	1.3	-5	+15
実施例 2-20	実施例 2-6	700	696	0	1.4	-10	0
実施例 2-21	実施例 2-8	698	695	3	1.5	-5	-10
実施例 2-22	実施例 2-9	700	695	3	1.3	-10	+10
実施例 2-23	実施例 2-10	703	698	0	1.2	0	+10
実施例 2-24	実施例 2-14	697	692	0	0.9	0	+5
比較例 2-13	比較例 2-1	702	686	23	2.0	+20	+35
比較例 2-14	比較例 2-2	705	687	30	2.1	+25	+50
比較例 2-15	比較例 2-3	698	690	15	1.9	+20	+25
比較例 2-16	比較例 2-4	694	680	32	2.6	-55	-65
比較例 2-17	比較例 2-6	696	681	20	2.4	-45	-55
比較例 2-18	比較例 2-7	696	687	15	2.0	+25	+45
比較例 2-19	比較例 2-12	694	680	20	1.9	-20	-25

【0132】(実施例1-24)チタニルオキシフタロシアニン5gをシクロヘキサノン180g、ブチラール樹脂4gの混合溶液に加えてボールミルで72時間分散した。この分散液をアルミシート上にブレードコーティング法により塗布乾燥後の膜厚が0.13 μ mの電荷発生層を形成した。

【0133】次に、電荷輸送物質として前記実施例(1-7)で得られた化合物8gとポリカーボネート樹脂(重量平均分子量:40,000)10gをモノクロロベンゼン80gに溶解させ、この液を上記電荷発生層の上にブレードコーティング法で塗布し、乾燥後の膜厚が19 μ mの電荷輸送層を設け、2層の電子写真感光体を

作製した。
【0134】得られた感光体をレーザービームプリンター[商品名:LBP-SX、キヤノン(株)製]の改造機のシリンダーに貼つけて暗部電位が-700(V)になるように帯電設定し、これに802nmのレーザー光を照*

*射して-700(V)の電位を-100(V)迄に下げ、その間に必要な光量を測定し感度とした。更に、25 μ J/cm²の光量を照射した場合の電位を残留電位(V_r)として測定した。その結果を表13に示す。

【0135】(実施例1-25及び1-26)実施例1-24で用いた電荷輸送化合物を、実施例(1-11)及び(1-14)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例1-24と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表13に示す。

【0136】(比較例1-19~1-22)実施例1-24で用いた電荷輸送化合物を、比較例(1-4)、(1-8)、(1-9)及び(1-11)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例1-24と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表13に示す。

【0137】

【表28】

表 1 3

	電 荷 輸 送 化 合 物	感 度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残 留 電 位 V_r (-V)
実 施 例 1-24	実 施 例 1-7	0.18	15
実 施 例 1-25	実 施 例 1-11	0.18	20
実 施 例 1-26	実 施 例 1-14	0.19	25
比 較 例 1-19	比 較 例 1-4	0.38	70
比 較 例 1-20	比 較 例 1-8	0.36	65
比 較 例 1-21	比 較 例 1-9	0.33	55
比 較 例 1-22	比 較 例 1-11	0.39	95

【0138】(実施例2-25)チタニルオキシフタロシアン5gをシクロヘキサノン180g、フェノキシ樹脂3gの混合溶液に加えてボールミルで20時間分散した。この分散液をアルミシート上にブレードコーティング法により塗布乾燥後の膜厚が0.15 μm の電荷発

20 生層を形成した。
*【0141】(実施例2-26~2-28)実施例2-25で用いた電荷輸送化合物を、実施例(2-11)、(2-13)及び(2-15)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例2-25と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表14に示す。

【0139】次に、電荷輸送物質として前記実施例(2-7)で得られた化合物8gとポリカーボネートZ型樹脂(重量平均分子量:20,000)8.0gをモノクロロベンゼン80gに溶解させ、この液を上記電荷発生層の上にブレードコーティング法で塗布し、乾燥後の膜厚が20 μm の電荷輸送層を設け、2層の電子写真感光体を作製した。

【0142】(比較例2-20~2-22)実施例2-25で用いた電荷輸送化合物を、比較例(2-5)、(2-8)及び(2-12)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例2-25と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表14に示す。

【0143】

【表29】

【0140】得られた感光体を前記実施例1-24と同様な評価を行った。その結果を表14に示す。

*30

表 1 4

	電 荷 輸 送 化 合 物	感 度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残 留 電 位 V_r (-V)
実 施 例 2-25	実 施 例 2-7	0.20	35
実 施 例 2-26	実 施 例 2-11	0.22	45
実 施 例 2-27	実 施 例 2-13	0.24	50
実 施 例 2-28	実 施 例 2-15	0.18	25
比 較 例 2-20	比 較 例 2-5	0.35	80
比 較 例 2-21	比 較 例 2-8	0.48	120
比 較 例 2-22	比 較 例 2-12	0.36	60

【0144】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の合成法を用いると従来の方法に比べ、反応時間の短縮は勿論、高収率であり、かつ純度も高い電荷輸送化合物を得ることが出来た。

※【0145】また、本発明の合成法を用いると電子写真特性に悪影響を及ぼす副生成物や分解物等の不純物の生成が少なく、極めて簡便な精製法により電子写真感光体に用いる電荷輸送化合物を提供することが出来た。

※50